

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

SINTEZA I UPORABA TANINSKE SMOLE KAO ADHEZIVA ZA
PROIZVODNJU PLOČA IVERICA

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija ploča od usitnjenog drva

Ispitno povjerenstvo: 1. prof.dr.sc. Vladimir Jambreković

2. doc dr. sc. Goran Mihulja

3. dr. sc. Nikola Španić

Student: Zrinko Pernar

JMBAG: 0068216359

Broj indeksa: 624/15

Datum odobrenja teme: 29.03.2017.

Datum predaje rada: 26.07.2017.

Datum obrane rada: 22.09.2017.

Zagreb, rujan 2017.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Sinteza i uporaba taninske smole kao adheziva za proizvodnju ploča iverica
Title	Tannic resin synthesis and use as adhesive for particle board production
Autor	Zrinko Pernar, 21.12.1992. Zagreb, Hrvatska
Adresa autora	Savski Gaj V.8, Zagreb, Hrvatska
Rad izrađen	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Prof. dr. sc. Vladimir Jambreković
Izradu rada pomagao	dr. sc. Nikola Španić
Godina objave	2017.
Obujam	32 stranice, 22 slike, 23 tablica i 22 navoda literature
Ključne riječi	Ploče iverice, taninska smola, fizikalna i mehanička svojstva, emisija slobodnog formaldehida
Key words	Particleboards, tannin resin, physical and mechanical properties, free formaldehyde emission
Sažetak	<p>U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost pripreme taninske smole i njene uporabe kao adheziva za proizvodnju ploča iverica. U prvoj fazi rada sinetozom kondenzirajućeg tanina hrasta i krutog paraformaldehida pripremljena je taninska smola. Tako pripremljena smola u drugoj fazi korištena za supstituciju dijela (5, 10 i 15 %) komercijalne urea-formaldehidne (UF) smole, primjenom koje su izrađene eksperimentalne ploče iverice. Usporedba fizikalno-mehaničkih svojstava ploča iverica izrađenih primjenom čiste UF smole i ploča izrađenih iz modificirane smole pokazala je da ploče izrađene uz dodatak taninske smole imaju bolja mehanička svojstva, ali i nešto lošija fizikalna svojstva. Uz to rezultati su pokazali da se vrijednosti ispitanih svojstava ne kreću linearno s povećanjem/smanjenjem udjela taninske smole. Koncentracija slobodnog formaldehida ostala je gotovo ista neovisno o dodatku taninske smole. Dobiveni podaci sugeriraju na povoljan utjecaj dodatka taninske smole komercijalnim adhezivima za proizvodnju ploča iverica. Ipak, prije potencijalnog korištenja taninskih smola u navedene svrhe, potrebno je optimirati uvjete sinteze smole i provesti dodatna istraživanja njihove strukture.</p>

	<p style="text-align: center;">IZJAVA</p> <p style="text-align: center;">O IZVORNOSTI RADA</p>	OB ŠF 05 07
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *diplomski rad* izvorni rezultat mogega rada te da se u izradi istoga nisam *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

vlastoručni potpis

Zrinko Pernar

U Zagrebu, 26.07.2017.

SADRŽAJ

Dokumentacijska kartica	I
Izjava o izvornosti rada	II
Sadržaj.....	III
Popis slika.....	V
Popis tablica	VI
1. UVOD.....	1
1.1. Ploče iverice	2
1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	2
2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	10
3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	11
3.1. Definiranje tehničkih svojstava ploča iverica	11
3.2. Priprema i ispitivanje sirovina za proizvodnju ploča iverica	12
3.2.1. Drvno iverje.....	12
3.2.2. Kemijske komponente za izradu ploča iverica.....	13
3.2.2.1. Urea-formaldehidna smola	13
3.2.2.2. Taninska smola.....	14
3.3. Eksperimentalne ploče iverice	15
3.3.1. Proračun komponenta za izradu eksperimentalnih ploča iverica	15
3.3.2. Eksperimentalni parametri.....	16
3.4. Ispitivanje eksperimentalnih ploča iverica	17
3.4.1. Mjerna oprema.....	17
3.4.2. Ispitana svojstva eksperimentalnih ploča iverica	18
3.4.2.1. Fizikalna svojstva	18
3.4.2.2. Mehanička svojstva	18
3.4.2.3. Koncentracija slobodnog formaldehida.....	19
4. REZULTATI I ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA.....	20
4.1. Debljina	20
4.2. Gustoća.....	21

4.3. Sadržaj vode	22
4.4. Debljinsko bubrenje.....	23
4.5. Apsolutno upijanje vode.....	24
4.6. Relativno upijanje vode.....	25
4.7. Savojna čvrstoća.....	26
4.8. Modul elastičnosti savojne čvrstoće	37
4.9. Vlačna čvrstoća	28
4.10. Koncentracija slobodnog formaldehida.....	29
5. ZAKLJUČAK	30
LITERATURA.....	31

POPIS SLIKA

<i>Slika 1. Usporedba toplinske stabilnosti taninske, UF i fenol-formaldehidne (FF) smole</i>	<i>3</i>
<i>Slika 2. Pad vrijednosti smične čvrstoće ploča u ovisnosti o vremenu pripreme taninskog ljepila</i>	<i>4</i>
<i>Slika 3. Promjena viskoziteta smole bez tanina (RF) i sa taninom (RTF) nakon dodatka katalizatora</i>	<i>4</i>
<i>Slika 4. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina na sobnoj temperaturi</i>	<i>6</i>
<i>Slika 5. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i kiseline</i>	<i>6</i>
<i>Slika 6. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina nakon zagrijavanja</i>	<i>7</i>
<i>Slika 7. Priprema taninske smole</i>	<i>14</i>
<i>Slika 8. Digitalni mikrometari pomično mjerilo</i>	<i>17</i>
<i>Slika 9. Univerzalni uređaj za ispitivanje mehaničkih svojstava</i>	<i>17</i>
<i>Slika 10. Spektrofotometar Shimadzu UV-mini 1240</i>	<i>18</i>
<i>Slika 11. Reakcijska shema acetilacetonske metode</i>	<i>19</i>
<i>Slika 12. Prikaz žutog obojenja uzoraka</i>	<i>19</i>
<i>Slika 13. Debljine pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>20</i>
<i>Slika 14. Gustoća pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>21</i>
<i>Slika 15. Sadržaj vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>22</i>
<i>Slika 16. Debljinsko bubrenje pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>23</i>
<i>Slika 17. Apsolutno upijanje vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>24</i>
<i>Slika 18. Relativno upijanje vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>25</i>
<i>Slika 19. Savojna čvrstoća pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>26</i>
<i>Slika 20. Modul elastičnosti pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>37</i>
<i>Slika 21. Vlačna čvrstoća pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>28</i>
<i>Slika 22. Koncentracija slobodnog formaldehida pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>29</i>

POPIS TABLICA

<i>Tablica 1. Rezultati ispitivanja fizikalnih i mehaničkih svojstava ploča iverica izrađenih primjenom UF i taninske smole.....</i>	<i>3</i>
<i>Tablica 2. Emisija slobodnog formaldehida iz podnih obloga na bazi kompozitnih materijala iz usitnjenog drva izrađenih primjenom različitih taninskih adheziva.....</i>	<i>5</i>
<i>Tablica 3. Formulacija adheziva.....</i>	<i>7</i>
<i>Tablica 4. Svojstva ploča iverica izrađenih uz primjenu taninskog adheziva</i>	<i>8</i>
<i>Tablica 5. Primjenjivost određenih tipova katalizatora za polimerizaciju taninske smole.....</i>	<i>8</i>
<i>Tablica 6. Normirane vrijednosti tehničkih svojstava ploča iverica za unutrašnje opremanje (uključujući izradu namještaja) namijenjenih uporabi u suhim uvjetima.....</i>	<i>12</i>
<i>Tablica 7. Frakcijska analiza iverja vanjskog i srednjeg sloja</i>	<i>13</i>
<i>Tablica 8. Tehnička svojstva UF smole Kronores.....</i>	<i>13</i>
<i>Tablica 9. Tehnička svojstva laboratorijski sintetizirane taninske smole</i>	<i>15</i>
<i>Tablica 10. Proračun komponenata za izradu eksperimentalne ploče uz 5% dodatka taninske smole.....</i>	<i>15</i>
<i>Tablica 11. Proračun komponenata za izradu eksperimentalne ploče uz 10 % dodatka taninske smole.....</i>	<i>16</i>
<i>Tablica 12. Proračun komponenata za izradu eksperimentalne ploče uz 15 % dodatka taninske smole.....</i>	<i>16</i>
<i>Tablica 13. Eksperimentalni parametri.....</i>	<i>16</i>
<i>Tablica 14. Debljine pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>20</i>
<i>Tablica 15. Gustoća pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica.....</i>	<i>21</i>
<i>Tablica 16. Sadržaj vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>22</i>
<i>Tablica 17. Debljinsko bubrenje pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica.....</i>	<i>23</i>
<i>Tablica 18. Apsolutno upijanje vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>24</i>
<i>Tablica 19. Relativno upijanje vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>25</i>
<i>Tablica 20. Savojna čvrstoća pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica.....</i>	<i>26</i>
<i>Tablica 21. Modul elastičnosti grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>27</i>
<i>Tablica 22. Vlačna čvrstoća vode pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica.....</i>	<i>28</i>
<i>Tablica 23. Koncentracija slobodnog formaldehida pojedinih grupa eksperimentalnih ploča iverica</i>	<i>29</i>

1. Uvod

Drvena industrija jedna je od najstarijih industrija u povijesti čovječanstva. Zahvaljujući dostupnosti materijala na kojemu se temelji, drvo i drvena industrija imaju veliku ulogu u modernom svijetu. Porast populacije u svijetu značio je stalno rastuću potrebu za materijalom i njegovim produktima. To je dovelo do razvoja industrije općenito, pa tako i drvne industrija. Upravo zahvaljujući stalno rastućem konzumerizmu, drvena industrija ostavlja velike posljedice na okoliš, a time i na život čovjeka.

U drvnoj industriji, uz drvo kao osnovni materijal u velikoj se mjeri koriste različiti kemijski spojevi, istraživanja kojih potvrđuju njihovu opasnost za čovjeka. U konkretnom slučaju proizvodnje ploča iverica najčešće je riječ o spojevima formaldehida, kao što su urea-formaldehidna smola ili melamin-formaldehidna smola (Kim, 2009).

Porastom potražnje za drvnim proizvodima, raste i proizvodnja adheziva iz prethodno navedenih smola. 1999. godine u SAD-u je potrošeno oko 16 milijuna tona adheziva baziranih na spojevima formaldehida. Takvi spojevi dobiveni su petrokemijskim postupcima iz nafte. S obzirom na to da su one neobnovljivi izvor i stoga dostupne u ograničen količinama, potrebno im je što prije pronaći kvalitetnu zamjenu. Uz to, spojevi formaldehida smatraju se kancerogenima i adhezivi bazirani na spojevima formaldehida uskoro bi mogli biti izbačeni iz uporabe u drvnoj industriji (Li i sur., 2003).

Stalno rastuće cijene drva i drvnih proizvoda i navedena štetnost adheziva za čovjeka i okoliš snažan su motiv pronalasku boljih rješenja. Ideje o iskorištavanju agro otpada za proizvodnju ploča iverica dobivaju sve više pažnje. Ipak, proizvodnja ploča iverica i dalje je skupa upravo zbog primjene kemijskim putem dobivenih adheziva. Zbog toga istraživači rade na pronalasku prirodnih adheziva, koji bi zamijenili korištenje sintetskih adheziva u proizvodnji ploča. Jedan od takvih prirodnih adheziva je primjerice smola dobivena iz ljuske indijskog oraha.. ili adheziv baziran na taninu. Taninski adhezivi posebice su zanimljivi zbog svoje dostupnosti i cijene. To su kompleksni prirodni fenolni spojevi, a mogu se derivirati iz različitih izvora: eukaliptusa, mirte, javora, breze, vrbe, bora, itd. Tanini mogu biti hidrolizirajući (galotanini) ili nehidrolizirajući, odnosno kondenzirani tanini, a svaki prolazi različiti proces obrade kako bi se pretvorio u adheziv (Bisanda i sur., 2003).

1.1. Ploče iverice

Ploče iverice vrsta su ploča od usitnjenog drva. One su izrađene od ivera drva ili drugih lignoceluloznih sirovina, vezanih ljepilom na bazi sintetskih ili prirodnih smola uz djelovanje tlaka i topline. Ploče iverice najmanje su zahtjevne od svih drugih vrsta drvnih ploča. Za proizvodnju ploča od usitnjena drva mogu se upotrijebiti gotovo sve vrste i oblici lingoceluloznih sirovina. Najčešća i najvažnija sirovina za proizvodnju je drvo. Osnovna prednost ploča od usitnjenog drva, pa tako i ploča iverice, jest upotreba šumskih drvnih sortimenata bez tehničke vrijednosti, industrijskih ostataka te reciklažnog drvnog materijala. Kao sirovina mogu poslužiti gotovo sve vrste drva, a jedini ograničavajući faktor jest trulež drva. (Jambrečić, 2004)

Ploče iverice najzastupljenije su drvene ploče u strukturi pločastih materijala. Glavni razlog leži u velikoj sirovinskoj bazi, relativno jeftinoj osnovnoj sirovini, pretežnoj uporabi jeftinih sintetskih adheziva, povoljnim svojstvima za unutarnju uporabu, mogućnosti korištenja u graditeljstvu te niskoj cijeni u odnosu na druge pločaste materijale. Ploče iverice primjenjuju se u proizvodnji namještaja i uređenju interijera te u graditeljstvu općenito. Životni i radni prostori u moderno vrijeme su nezamislivi bez ploča iverica; od njih je izrađena većina namještaja, zidne obloge, stropne obloge, laminatni podovi, podloge za polaganje podova, prozorske klope, roletne kutije, itd. (Jambrečić, 2004).

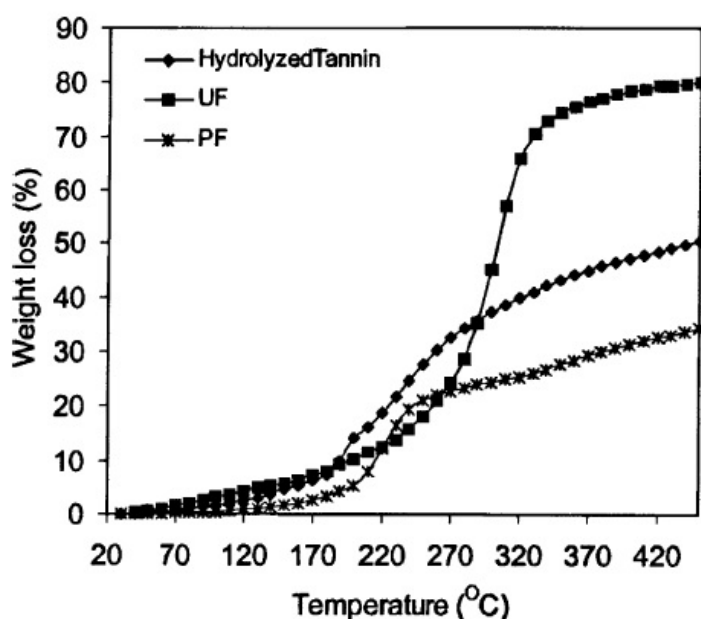
1.2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Sve su češća istraživanja učinkovitosti primjene taninske smole kao adheziva u drvnoj industriji. Istraživanja redom ukazuju na prednosti uporabe taninske smole kao zamjene za sintetske smole.

Bisanda i sur. (2003) analizirali su mogućnost uporabe taninske smole za proizvodnju ploča iverica. U svom radu autori su usporedili svojstva ploča iverica izrađenih iz taninsku smole sa svojstvima ploča izrađenih primjenom sintetski proizvedene urea-formaldehidne (UF) smole. Rezultati istraživanja su pokazali da ploče iverice izrađene primjenom taninske smole imaju veću otpornost na djelovanje vodu i povišene vlage te blago superiornija toplinska i mehanička svojstvima (tabl. 1). Na osnovi rezultata ispitivanja autori su zaključili kako taninska smola može zamijeniti UF smolu. Dodatni razlog zbog kojeg je tanin bolje rješenje od UF smole je činjenica kako je UF smola toplinski manje stabilna kako to sugerira prikazan na slici 1. Ipak, o tome koja će se smola koristiti, u konačnici će odlučiti ekonomičnost i estetika. Naime, korištenje taninske smole nužno znači tamniju boju gotovih ploča iverica, što je problem koji se ne dešava kod primjene UF smola.

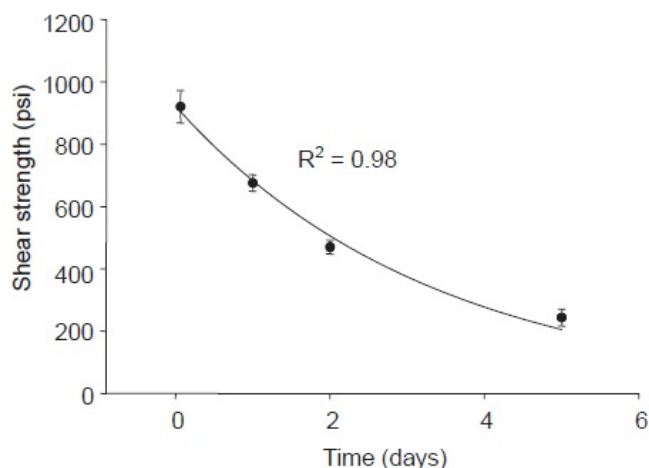
Tablica 1. Rezultati ispitivanja fizikalnih i mehaničkih svojstava ploča iverica izrađenih primjenom UF i taninske smole (Izvor: Bisanda i sur., 2003)

Vrsta adheziva	Gustoća ploče (kg/m ³)	Udio smole (%)	Modul elastičnosti (MPa)	Svojna čvrstoća (MPa)	Relativno upijanje vode kroz 1h (%)	Debljinsko bubrenje kroz 1 h (%)
UF smola	1032	11,0	1089	5,15	24,3	20,2
Taninska smola	1035	14,0	1216	6,53	8,4	5,9



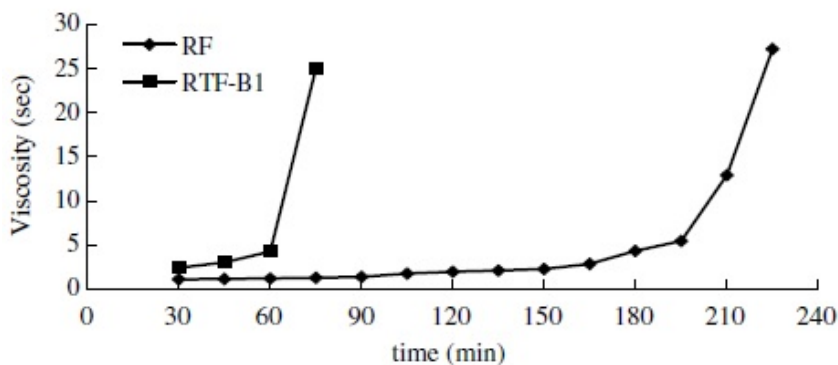
Slika 1. Usporedba toplinske stabilnosti taninske, UF i fenol-formaldehidne (FF) smole (Izvor: Bisanda i sur., 2003)

Li i sur. (2004) analizirali su učinkovitost novih adheziva proizvedenih od kondenziranih tanina i polietilenimina (PEI). Njihovo je istraživanje pokazalo kako je taj tip adheziva vrlo jednostavan za pripremu. Otopinu tanina pomiješali su s otopinom PEI i za otprilike 10 minuta pripremljen je čvrsti adheziv koji se jednostavno aplicirao na površinu. Primjenom temperature od 100 °C ili više kroz dvije minute ostvarena je potpuna kohezijska čvrstoća spoja drva. Autori su također istražili opada li kvaliteta adheziva (praćenjem vrijednosti smične čvrstoće ploča) kako vrijeme prolazi od njegove proizvodnje budući da je u eksperimentalnom dijelu rada primjećeno kako se ljepilo sve teže aplicira.. Utvrdili su kako kvaliteta uvelike opada svakih 24 sata (sl. 2). No, neovisno o tome, autori zaključuju kako sujednostavna priprema adheziva i njegova brza aktivacija velika prednost u odnosu na druge, sintetske vrste adheziva.



Slika 2. Pad vrijednosti smične čvrstoće ploča u ovisnosti o vremenu pripreme taninskog ljepila
(Izvor: Li i sur., 2004)

Lee i Lan (2006) istražili su ulogu tanina u proizvodnji sintetsko-bioloških adheziva. Većina adhezivi na bazi formaldehida, a posebice FF smole imaju odličnu otpornost na vodu, atmosferilije i kemikalije i mogu se koristiti za hladno lijepljenje (na sobnoj temperaturi) u neutralnim uvjetima. Ipak, cijena takvih adheziva je visoka, a do postizanje potpune čvrstoće spoja hladnim lijepljenjem bi potrebno je više sati. Upravo na osnovi potonje navedenog autori Lee i Lan (2006) zaključili su da se formaldehidnim adhezivima mogu poboljšati svojstva ako se modificiraju s taninima, prirodno prisutnim u određenim vrstama drva, točnije kore. No, kako rezultati navedenih autora sugeriraju prije implementacije tanina u formaldehidnu smolu, sustav se mora optimizirati kako bi moglo doći do povezivanja tanina i formaldehida s ciljem stvaranja čvrstog spoja. Analizom smole s i bez tanina (sl. 3) utvrdili su kako je viskozitet taninske smole sa umiješanim katalizatorom izrazito ovisan o vremenu, te da smola postiže optimalne karakteristike za primjenu tek kroz određeni vremenski period.



Slika 3. Promjena viskoziteta smole bez tanina (RF) i sa taninom (RTF) nakon dodatka katalizatora
(Izvor: Lee i Lan, 2005)

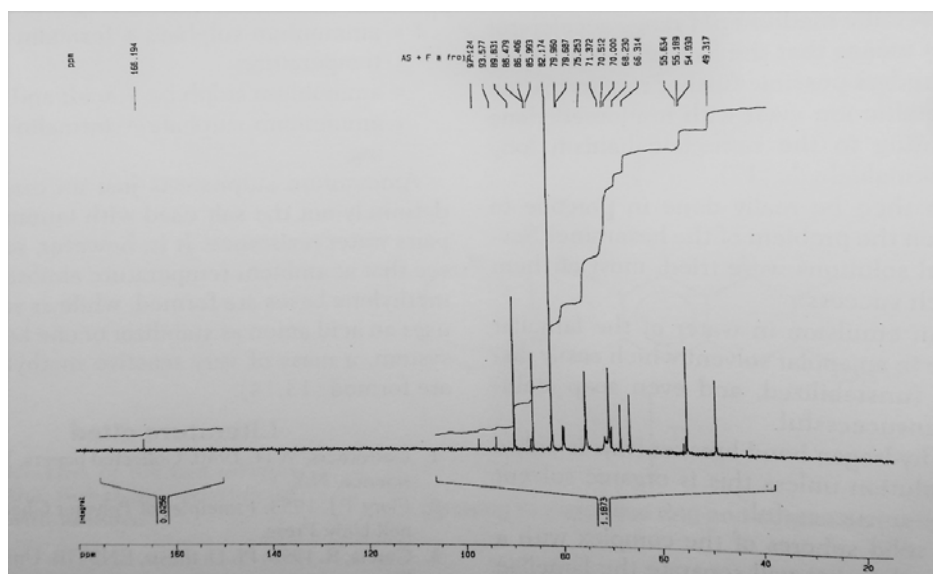
U svom je istraživanju Kim (2009) naveo pitanje zdravstvenih problema povezanih s isparavanjem sintetskih adheziva koji se između ostalog primjenjuju za proizvodnju podova na bazi materijala iz usitnjenog drva. Adhezivi izrađeni na formaldehidnoj osnovi jeftini su i odličnih svojstava po pitanju otpornosti na vodu, vlagu, temperaturu i kemikalije i često se koriste u proizvodnji podnih obloga. No, slobodni formaldehid izlazi iz jednom očvrnutog spoja uslijed toplinske i hidrolitičke razgradnje smole, te se stoga traži alternativa za takve tipove veziva. I u istraživanju navedenog autora tanin je označen kao izvrstan prirodni spoj koji može zamijeniti toksične spojeve u dosadašnjim, sintetskim adhezivima. Istraživanje je pokazalo kako hibridni adhezivi (mješavine komercijalnih adheziva i tanina) imaju veću adhezijsko-kohezijsku čvrstoću od čistih taninskih adheziva, a rezultatima istraživanja ukazano je i na smanjenje emisije slobodnog formaldehida iz uzoraka podova izrađenih iz hibridnih i čistih taninskih ljepila u odnosu na podove izrađene primjenom komercijalnih veziva. Povećanjem udjela tanina u recepturi ljepila smanjila se emisija slobodnog formaldehida (tabl. 2).

Tablica 2. Emisija slobodnog formaldehida iz podnih obloga na bazi kompozitnih materijala iz usitnjenog drva izrađenih primjenom različitih taninskih adheziva (Izvor: Kim, 2009)

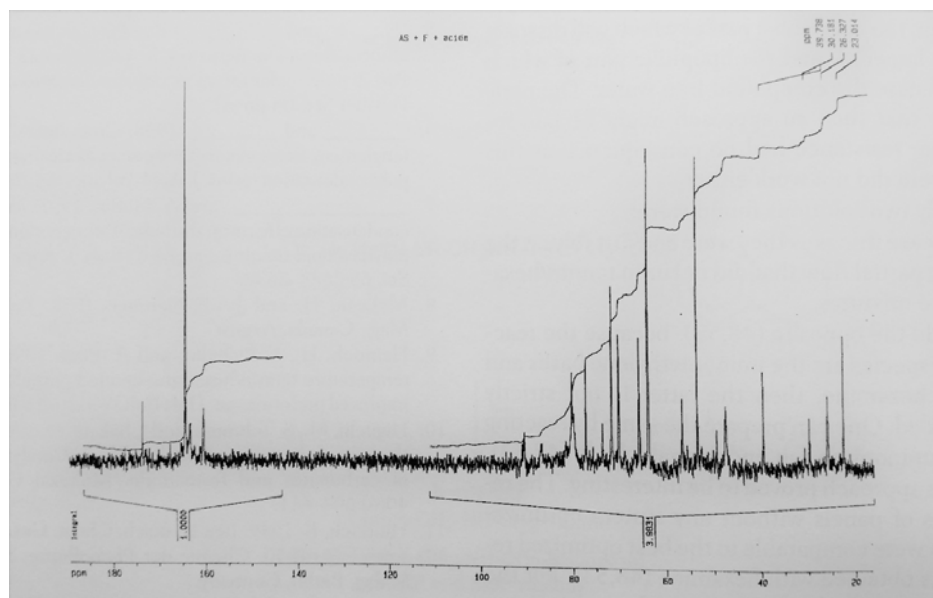
Vrsta adheziva	Emisija formaldehida; neoplemenjena ploča (mg/L)	Emisija formaldehida; oplemenjena ploča (mg/L)
Prirodni taninski adheziv	1,19	0,34
Tanin90/PVAc10	1,32	0,44
Tanin80/PVAc20	1,33	0,47

Pizzi (1999) u svom temeljnom istraživanju ispituje i opisuje neke tipove ubrzanih fenolskih adheziva za proizvodnju ploča, što uključuje i sintetske i prirodne adhezive, poput taninskih smola. Uz to, on navodi i kemijsku osnovu taninskih adheziva pogodnih za oblijepljivanje iverja vanjskih slojeva ploča iverica, a naglašava i da je uobičajeno da se katalizator na bazi heksamina razgrađuje u većoj (amonijak + kiselo okruženje) ili manjoj (trimetilamin + lužnato okruženje) mjeri pod utjecajem formaldehida. Od samih početaka heksamin je bio, dakle, praktičan i k tome siguran za okoliš jer je ispuštao male količine formaldehida u atmosferu. Ipak, revolucija se dogodila kada se u komercijalnim količinama uspjelo nabaviti tzv. brze flavonoidne tanine (u odnosu na prve, spore flavonoidne tanine) jer se kombinacijom s tim taninima uspjela postići mnogo veća čvrstoća ploče. Ipak, kako bi se potaknula razgradnja heksamina, provedeni su pokusi kojima se nastojalo utvrditi koja metoda bi upravo time rezultirala. Korištenje emulzije u

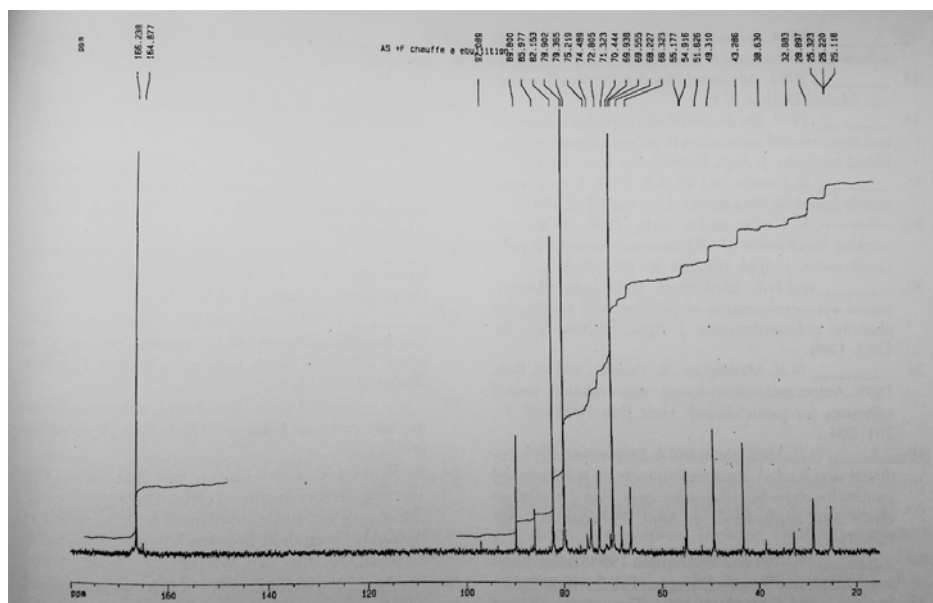
vodi, miješanje čvrstih čestica heksamina s kompleksom voska te miješanje s amfoteričnim spojevima pokazali su se neuspješnim metodama. Povećavanje kiselosti okruženja pokazalo se kao najdjelotvornija metoda u poticanju čvršćeg povezivanja materijala. Isti autor u svom radu navodi kako je to moguće promotriti na tri različita primjera: amonijevog sulfata s formalinom na sobnoj temperaturi, amonijevog sulfata i kiseline te amonijevog sulfata i formalina nakon zagrijavanja, a rezultati su prikazani na slikama 4, 5 i 6.



Slika 4. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina na sobnoj temperaturi (Izvor: Pizzi, 1999)



Slika 5. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i kiseline (Izvor: Pizzi, 1999)



Slika 6. Reakcija uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina nakon zagrijavanja (Izvor: Pizzi, 1999)

Iz slika 4, 5, i 6 vidljivo je kako je reakcija poticanja čvršćeg materijala najefikasnija uslijed korištenja amonijevog sulfata i kiseline, nakon toga slijedi uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina nakon zagrijavanja, a najslabija reakcija je uslijed korištenja amonijevog sulfata i formalina na sobnoj temperaturi.

Berg i sur. (1999) u svom istraživanju ispitivali su svojstva ploča iverica izrađenih primjenom taninskog veziva na bazi tanina dobivenog iz kalifornijskog bora (*Pinus radiata*). Kora kalifornijskog bora sadrži gotovo 60 % polifenolnih spojeva potencijalno iskoristivih za sintezu taninske smole. U tablici 3 navedene su recepture za pripremu smola korištenih za izradu eksperimentalnih ploča iverica, dok su u tablici 4 navedeni podaci ispitivanja fizikalno-mehaničkih svojstava ploča izrađenih njihovom primjenom.

Tablica 3. Formulacija adheziva (Izvor: Berg i sur., 1999)

Sastojak	Formulacija 1 (%)	Formulacija 2 (%)
Suhi tanin	90	65 – 90
Paraformaldehid ili UFC kao formaldehid	5	5
Izocijanat	-	5 – 30
Urea	5	-

Fizikalno-mehanička svojstva proizvedenih ploča uvelike premašuju zahtjeve normi u pogledu ploča za vanjsku uporabu (tabl. 4), uz izrazito naglašenu dimenzijsku stabilnost ploča. Rezultati istraživanja pokazali su kako takve ploče pokazuju i mnogo veću otpornost na vodu u

usporedbi s tradicionalno proizvedenim pločama ivericama.

Tablica 4. Svojstva ploča iverica izrađenih uz primjenu taninskog adheziva (Izvor: Berg i sur., 1999)

Svojstvo	UF smola	Taninska smola
Svojna čvrstoća (MPa)	18	21
Modul elastičnosti (MPa)	-	1800
Vlačna čvrstoća (MPa)	-	1
Vlačna čvrstoća; nakon kuhanja (MPa)	0,15	0,27
Debljinsko bubrenje 2h (%)	-	2
Debljinsko bubrenje 24h (%)	12	0,8
Formaldehid (mgHCHO/100 g)	6,5	2,5
Gustoća (kg/m ³)	-	700

U svom istraživanju Tondi (2017) pokušao je dobiti odgovor na pitanje koji katalizatori najpovoljnije djeluju kada se primijene na tanin izoliran iz drva akacije. Njegovi rezultati (tabl. 5) pokazuju da dio ispitanih katalizatora uopće nije rezultirao polimerizacijom tanina.

Tablica 5. Primjenjivost određenih tipova katalizatora za polimerizaciju taninske smole (Izvor: Tondi, 2017)

Katalizator	Dodatak (%)	pH vrijednost	Temperatura polimerizacije (°C)
Formaldehid	4, 6, 8, 25	svaka	20 – 103
Heksamin	4, 6, 8, 25	9, 7, 9	50 – 90
Glioksal	12,5, 25	svaka	90 – 103
Glutaraldehid	50	9	70
<i>p</i> -ftaldialdehid	12,50	9	50
Kaprolaktam	bilo koji	bilo koja	nema polimerizacije
Kitozan	bilo koji	bilo koja	nema polimerizacije
Dicijandiamid	bilo koji	bilo koja	nema polimerizacije
Limunska kiselina	bilo koji	svaka	nema polimerizacije
Anhidrid maleinske kiseline	12,5 – 50	2, 4,5	100
Ftalna kiselina	bilo koji	svaka	nema polimerizacije
Furfural	25, 37,5	svaka	103, 70, 50
Furfurilni alkohol	12,5, 25	2, (4,5)	90, 103

Iz rezultata navedenih u tablici 5 autor zaključuje da je u slučaju primjene katalizatora kod kojih je došlo do polimerizacije, polimer koji je nastao zapravo rezultat djelovanja formaldehida.. Polimer koji je nastao kao rezultat djelovanja heksamina pokazao je mrežastu strukturu i teško razumljive rezultate. Polimer koji je nastao kao rezultat djelovanja glioksala nije bio toliko čvrst, što se objašnjava dijelom molekule koja uopće ne reagira i stoga je dobiveni spoj nešto nestabilniji. Polimer koji je nastao kao rezultat djelovanja anhidrida maleinske kiseline je također nešto manje čvrstoće od većine polimera koji se redovito koriste u industriji. Slična je situacija i s polimerom koji je nastao kao rezultat djelovanja furfurala i furfurilnog alkohola. Iz priloženog je jasno vidljivo kako se formaldehid pokazao kao najbolji otvrđivač tanina dobivenoga iz drva akacije.

Na osnovi literaturno dostupnih i obrađenih podataka dolazi se do zaključka da su tanini prirodni, zdraviji i dugoročno dostupniji spojevi koji su se pokazali vrlo uspješnima kao dio sustava adheziva za proizvodnju ploča iverica. No, isto tako lako se može zaključiti da su potrebna dodatna istraživanja, usavršavanje tehnologije i spremnost na promjenu u načinu proizvodnje u drvnoj industriji koji bi olakšali implementaciju taninskih u adheziva koji se proizvode i koriste u drvnoj industriji. Mali doprinos ovome trebali bi biti i rezultati ovog diplomskog rada.

2. Cilj istraživanja

Cilj ovog diplomskog rada usmjeren je na istraživanje mogućnosti sinteze i uporabe taninske smole kao adheziva za proizvodnju ploča iverica. Usporedbom fizikalno-mehaničkih svojstava i koncentracije slobodnog formaldehida ploča izrađenih primjenom čiste UF smole i UF smole modificirane prethodno sintetiziranom taninskom smolom nastoji se steći uvid u prednosti primjene tanina u sustavima ploča od usitnjenog drva.

Cilj istraživanja realiziran je kroz sljedeće faze:

1. Ispitivanje osnovnih komponenti za proizvodnju ploča iverica s ciljem prikupljanja osnovnih podataka za proizvodnju laboratorijskih ploča,
2. Sinteza potrebne količine taninske smole,
3. Analiza svojstava taninske smole,
4. Izrada eksperimentalnih ploča iverica,
5. Krojenje ploča na uzorke dimenzija potrebnih za ispitivanje fizikalnih i mehaničkih svojstava te emisije slobodnog formaldehida,
6. Ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava i koncentracije slobodnog formaldehida, te statistička obrada podataka dobivenih ispitivanjem,
7. Tumačenje statistički obrađenih rezultata eksperimenta,
8. Analiza rezultata ispitivanja i donošenje zaključaka za daljnji laboratorijski rad.

3. Materijali i metode istraživanja

U ovom radu, obavljena su istraživanja eksperimentalno proizvedenih troslojnih ploča iverica, izrađenih na Šumarskom fakultetu, u Laboratoriju za ploče, Zavoda za tehnologije materijala.

Istraživanja su izvršena kroz tri faze:

1. Izrada eksperimentalnih ploča iverica
2. Ispitivanje eksperimentalnih ploča iverica
3. Analiza ispitnih rezultata i zaključak

Izrada eksperimentalnih ploča iverica obuhvatila je sljedeće poslove:

- projektiranje tehnoloških parametara,
- priprema iverja,
- priprema kemijskih komponenata,
- nanošenje ljepila na iverje,
- formiranje ivernog tepiha,
- prešanje ivernog tepiha.

Ploče su nakon izrade podvrgnute postupcima kondicioniranja i izjednačavanja sadržaja vode i zaostalih unutrašnjih naprezanja. Nakon kondicioniranja, ploče su iskrojene u uzorke te je na njima izvršeno ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava i koncentracije slobodnog formaldehida.

Provođenjem pokusa provedena je analiza i izveden je zaključak. Ova je faza obuhvatila sljedeće poslove:

- izračun ispitnih rezultata,
- statistička obrada podataka,
- zaključak i preporuka za daljnja istraživanja.

3.1. Definiranje tehničkih svojstava ploča iverica

Prije svega potrebno je navesti norme koje se odnose na svojstva koja će se ispitivati. U tehničkoj regulativi Republike Hrvatske za ploče iverice vrijede europske norme. Točnije norma HRN EN 312:2010 koja definira minimalne vrijednosti određenih svojstava koje pojedini tipovi ploča moraju zadovoljiti. S obzirom na to da su eksperimentalno izrađene ploče projektirane kao ploče tip P2 (ploče iverice za unutrašnje opremanje, uključujući izradu namještaja) u tablici 6 navedene su vrijednosti propisane normom HRN EN 312:2010 upravo za taj tip ploča.

Tablica 6. Normirane vrijednosti tehničkih svojstava ploča iverica za unutrašnje opremanje (uključujući izradu namještaja) namijenjenih uporabi u suhim uvjetima (Izvor: HRN EN 312:2010)

Normirana svojstva	Normirane vrijednosti								
	Debljinski razredi (mm)								
	<3	3-4	>4-6	>6-13	>13-20	>20-25	>25-32	>32-40	>40
Ploče za unutrašnje opremanje u normalnim uvjetima (HRN EN 312:2010)									
Savojna čvrstoća (MPa)	13	13	12	11	11	10,5	9,5	8,5	7
Modul elastičnosti savojne čvrstoće (MPa)	1800	1800	1950	1800	1600	1500	1350	1200	1050
Čvrstoća raslojavanja (MPa)	0,45	0,45	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,2

3.2. Priprema i ispitivanje sirovina za proizvodnju ploča iverica

Eksperimentalne ploče iverice izrađene su primjenom iverja različitih vrsta drva (većinom listača), te UF smole uz dodatak katalizatora na bazi amonijeva sulfata (20 % vodena otopina), ali bez parafinske emulzije. Jedna serija ploča izrađena je bez dodatka tanina (referentna ploča), a tri serije izrađene su uz 5, 10 i 15 %-tni dodatak taninske smole.

3.2.1. Drvno iverje

Za laboratorijsku izradu troslojnih ploča iverica korištene su mješavine iverja i industrijskih ostataka različitih vrsta drva (mekih, tvrdih listača i četinjača). S obzirom na različito podrijetlo iverja, različitost tehnologije izrade iverja i potreba za pojedinim slojevima ploča iverica, prije pripreme obavljeno je frakcioniranje iverja. Cilj frakcioniranja bio je utvrđivanje udjela pojedine frakcije u masi iverja pojedinih slojeva. Frakcijska analiza izvršena je uređajem za frakcioniranje iverja prema DIN 4188. Za analizu je korištena laboratorijska elektromagnetska tresilica Cisa RP.08 - frekvencija trešnje: 6 kHz - srednje snage, vibracijska amplituda: 1.5 mm, vrijeme trešnje: 10 min. Odvagnuto je 100 g iverja i frakcionirano je kroz sito čije su dimenzije otvora oko definirane normom ISO 565. Rezultati frakcijske analize navedeni su tablici 7 iz kojih se može zaključiti da u smjesi iverja za oba sloja udio najsitnijih frakcija nije prevelik (iznad 12 %) i kako su dominantne frakcije visoke vitkosti. Takva smjesa iverja osigurava izradu ploča bez prevelikih gubitaka ljepila na oblijepljivanje drvene prašine (frakcija R6 u oba sloja), što u kombinaciji s iverjem velike vitkosti (omjer duljine i debljine ivera) rezultira izradom ploča zadovoljavajućih fizikalno-mehaničkih svojstava.

Tablica 7. Frakcijska analiza iverja vanjskog (VS) i srednjeg (SS) sloja

Frakcije	Promjer otvora sita (mm)	Udio frakcija (%)
Vanjski sloj (VS)		
R ₁	iznad 2,0	0
R ₂	0,71 - 2,0	33,32
R ₃	0,5 - 0,71	19,33
R ₄	0,355 - 0,5	17,92
R ₅	0,125 - 0,355	18,19
R ₆	0,00 - 0,125	10,54
Srednji sloj (SS)		
R ₁	iznad 4,0	8,13
R ₂	2,0 - 4,0	35,33
R ₃	0,71 - 2,0	51,85
R ₄	0,5 - 0,71	1,46
R ₅	0,355 - 0,5	1,21
R ₆	0,0 - 0,355	1,62

3.2.2. Kemijske komponente za izradu ploča iverica

3.2.2.1. Urea-formaldehidna (UF) smola

U istraživanjima je upotrebljena UF smola Kronores uzorkovana u tvornici ploča Kronospan CRO, d.o.o. iz Bjelovara. Po uzorkovanju je obavljeno mjerenje i određivanje ovih fizikalno-kemijskih svojstava smola:

- suha tvar smole - HRN EN 827:2007 Adhezivi - određivanje konvencionalnog sadržaja krute tvari i konstantne mase sadržaja krute tvari (EN 827:2005),
- gustoća smole - HRN EN 542:2007 Adhezivi - Određivanje gustoće (EN 542:2003),
- viskozitet - HRN EN 12092:2003 Adhezivi – Određivanje viskoznosti (EN 12092:2001),
- pH vrijednost - HRN EN 1245:2003 Adhezivi - Određivanje pH vrijednosti - ispitna metoda (EN 1245:1998).

Rezultati ispitivanja (tabl. 8) navedeni su kao aritmetičke sredine triju pojedinačnih ispitivanja.

Tablica 8. Tehnička svojstva UF smole Kronores

Redni broj	Ispitna karakteristika	Mjerna veličina	Rezultati ispitivanja
1.	Suha tvar	%	66,57
2.	Viskozitet pri 20 °C	mPas	190
3.	Gustoća pri 20 °C	g/cm ³	1,29
4.	pH pri 20°C	-	7,78
5.	Boja	-	mliječno bijela
6.	Miris	-	po formaldehidu

3.2.2.2. Taninska smola

Za sintezu taninske smole korišten je kondenzirajući tanin hrasta proizvođača Begerow SIHA Tannin QE, izvorno namijenjen za enološke svrhe. Taninska smola pripremljena je prema recepturi navedenoj u radu autora Santana i sur., (1995). Tanin je najprije hidratiziran otapanjem u destiliranoj vodi uz pripremu 55 % vodene otopine. Pripremljena smjesa tanina i vode ostavljena je preko noći kako bi se sve čestice pravilno tanina ravnomjerno nakvasile s vodom. Hidratizirani tanin zatim je pomiješan s 2,6 dijela natrijevog hidroksida (NaOH, 50 % otopina), 10 dijelova suhog paraformaldehida i 16,7 dijelova destilirane vode. Zbog niskog viskoziteta i slabog miješanja hidratiziranog tanina, pri pripremi smole morala se koristiti elektromagnetska miješalica IKA RH 2 u kombinaciji s ultra homogenizator IKA T18 (sl. 7). Prilikom pripreme smole zbog rada ultra homogenizatora reakcijska smjesa se pjenila što je usporavalo proces vezanja tanina i paraformaldehida. Po završetku homogenizacije pH vrijednost smole iznosila je 6,61 te se korigirala dodatkom otopine NaOH, koncentracije 2N.



Slika 7. Priprema taninske smole

Po uzorkovanju, obavljeno je mjerenje i određivanje fizikalno-kemijskih svojstava smole identično ispitivanju KF smole. Rezultati ispitivanja (tabl. 9) navedeni su kao aritmetičke sredine triju pojedinačnih ispitivanja.

Tablica 9. Tehnička svojstva laboratorijski sintetizirane taninske smole

Redni broj	Ispitna karakteristika	Mjerna veličina	Rezultati ispitivanja
1.	Suha tvar	%	32,78
2.	Viskozitet pri 20 °C	mPas	13,37
3.	Gustoća pri 20 °C	g/cm ³	1,138
4.	pH pri 20°C	-	7,72
5.	Boja	-	smeđa
6.	Miris	-	po taninu

Sadržaj suhe tvari nakon mjerenja i određivanja fizikalno-kemijskih svojstava iznosio je 32,78 %. Tako nizak sadržaj suhe tvari ne zadovoljava tehničke zahtjeve za izradu ploča iverica budući da bi pri nanošenju ljepila na iverje uslijed ne odgovarajućeg viskoziteta nastali problemi s doziranjem kemijskih komponenti i njihovim raspršenjem na iverje što bi za posljedicu imalo upitan efekta polimerizacije ljepila. Upravo se iz tog razloga odustalo od izrade eksperimentalne ploče iverice primjenom čiste taninske smole.

3.3. Eksperimentalne ploče iverice

Eksperimentalne troslojne ploče iverice izrađene su uporabom UF smole Kronores, katalizatora na bazi amonijeva sulfata ((NH₄)₂SO₄), pripremljenog kao 20 % vodena otopina i vode za korekciju viskoziteta i navlaživanje iverja. Jedna serija ploča izrađena je bez dodatka tanina (referentna ploča), a tri serije izrađene su uz 5, 10 i 15 % dodatka taninske smole.

3.3.1. Proračun komponenata za izradu eksperimentalnih ploča iverica

Proračun komponenata potrebnih za proizvodnju eksperimentalnih ploča iverica (2 ploče u seriji) izrađen je korištenjem prethodno pripremljenog programa u Microsoft EXCEL sučelju. Proračun količine potrebnih komponenata zbog očekivanih gubitaka izvršen je za 2,1 ploču (tabl. 10, 11 i 12).

Tablica 10. Potrebne količine pojedinih komponenata za 2,1 ploču uz 5 % dodatka taninske smole

Komponente	Dodatak VS		Dodatak SS	
	(g)	(ml)	(g)	(ml)
KF-smola	233,62	181,1	265,62	205,9
TF-smola	12,28	10,79	13,96	12,39
Katalizator	1,60	1,51	27,26	25,73
Destilirana voda	60,5	60,5	27,41	27,41
UKUPNO	308	252,64	334,25	269,87
Osušeno iverje	1451,42	0,00	2223,56	0,00

Tablica 11. Potrebne količine pojedinih komponenata za 2,1 ploču uz 10 %- dodatka taninske smole

Komponente	Dodatak VS		Dodatak SS	
	(g)	(ml)	(g)	(ml)
KF-smola	224,76	174,23	255,57	198,11
TF-smola	24,96	21,94	28,39	24,94
Katalizator	1,60	1,51	27,26	25,73
Destilirana voda	56,65	56,65	23,04	23,04
UKUPNO	308,01	251,78	334,26	268,89
Osušeno iverje	1451,42	0,00	2223,56	0,00

Tablica 12. Potrebne količine pojedinih komponenata za 2,1 ploču uz 15 % dodatka taninske smole

Komponente	Dodatak VS		Dodatak SS	
	(g)	(ml)	(g)	(ml)
KF-smola	216,64	167,18	245,17	190,02
TF-smola	38,05	33,42	43,26	38,01
Katalizator	1,60	1,51	27,26	25,73
Destilirana voda	52,69	52,69	18,53	18,53
UKUPNO	308,01	250,88	334,22	267,88
Osušeno iverje	1451,42	0,00	2223,56	0,00

3.3.2. Eksperimentalni parametri

Eksperimentalni parametri (tabl. 13) određeni su na osnovi ranijih istraživanja autora Bruči i Jambreković (1996) i Jambreković (2000).

Tablica 13. Eksperimentalni parametri

Dodatak smole	VS: 11,0 %	SS: 8,5 %
Dodatak katalizatora	VS: 0,2 %	SS: 3,0 %
Dimenzije ploče (l × b × d)	44,7 cm × 37,5 cm × 1,5 cm	
Gustoća ploče	0,750 g/cm ³	
Sadržaj vode	9 %	
Vrijeme oblijepljivanja i tlak zraka	VS: 8 min; 3,5 MPa	
	SS: 12 min; 4,0 MPa	
Otvor sapnice zračnog pištolja	3 mm	

Vrijeme, temperatura i tlak prešanja određeni su na osnovi ranijih spoznaja autora Jambreković (1996, 2000), te iznose redom:

- vrijeme prešanja: 300 s (bez vremena pražnjenja preše),
- temperatura prešanja: 180 °C,
- maksimalni tlak prešanja: 3,2 MPa (manometarski tlak preše - 187,6 kp/cm²).

3.4. Ispitivanje eksperimentalnih ploča iverica

Nakon izrade i krojenja eksperimentalnih ploča iverica pristupilo se ispitivanju uzoraka. Najprije su izvršena mjerenja dimenzija uzoraka (duljina, širina i debljina), a nakon toga je izmjeren sadržaj vode u uzorcima.

3.4.1. Mjerna oprema

Debljina uzoraka mjerena je mikrometrom (sl. 8) s pomakom mjernih površina po načelu vijka, mjernog područja od 0-25 mm, točnosti mjerenja na dvije decimale. Duljina i širina uzoraka mjerena je pomičnim mjerilom (sl. 8) mjernog područja od 0-150 mm.



Slika 8. Digitalni mikrometar i pomično mjerilo

Mehanička svojstva (savojna čvrstoća i čvrstoća raslojavanja) određena su na univerzalnom uređaju za određivanje mehaničkih svojstava Schenck Trebel (sl. 9).



Slika 9. Univerzalni uređaj za ispitivanje mehaničkih svojstava

Pri određivanju sadržaja suhe tvari korišten je laboratorijski sušionik, dok je za određivanje mase uzoraka korištena laboratorijska vaga s točnošću mjerenja od 0,01g.

Koncentracija slobodnog formaldehida određena je korištenjem UV spektrofotometra Shimadzu UV mini 1240 (sl. 10).



Slika 10. Spektrofotometar Shimadzu UV-mini 1240

3.4.2. Ispitana svojstva ploča iverica

3.4.2.1. Fizikalna svojstva

Od fizikalnih svojstava eksperimentalnih ploča iverica ispitana je gustoća, sadržaj vode, debljina i debljinsko bubrenje (q-24). Ispitivanja su provedena prema sljedećim normama:

- gustoća - HRN EN 323:2008 Ploče na osnovi drva - Određivanje gustoće,
- sadržaj vode - HRN EN 322:2003 Ploče na osnovi drva - Određivanje sadržaja vode,
- debljina - HRN EN 324-1:2003 Ploče na osnovi drva - Određivanje dimenzija ploča - 1. dio: Određivanje debljine, širine i duljine,
- debljinsko bubrenje - HRN EN 317:2000 Ploče iverice i ploče vlaknatice - Određivanje debljinskog bubrenja nakon potapanja u vodi.

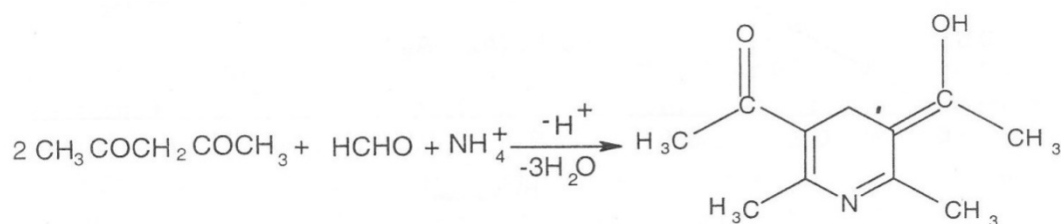
3.4.2.2. Mehanička svojstva

Od mehaničkih svojstava ispitana je savojna čvrstoća i modul elastičnosti savojne čvrstoće, te vlačna čvrstoća (čvrstoća raslojavanja), prema sljedećim normama:

- savojna čvrstoća i modul elastičnosti savojne čvrstoće - HRN EN 310:1999 Ploče na osnovi drva - određivanje savojne čvrstoće i modula elastičnosti savojne čvrstoće,
- vlačna čvrstoća - HRN EN 319:1999 Ploče iverice i ploče vlaknatice - Određivanje vlačne čvrstoće okomito na površinu ploče.

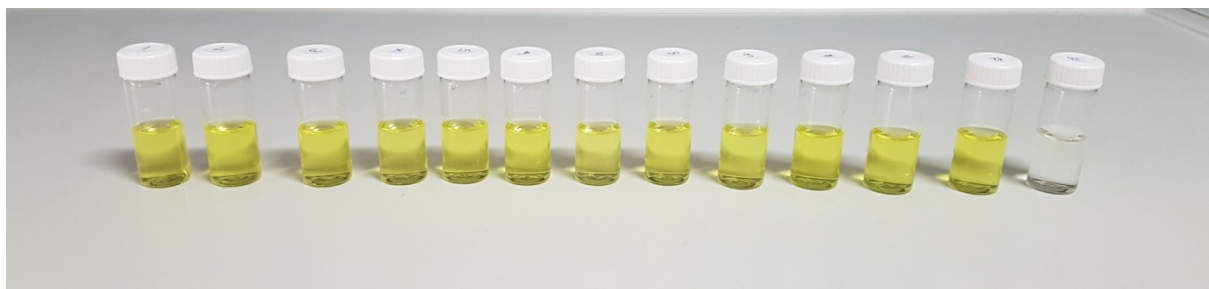
3.4.2.3. Određivanje koncentracije slobodnog formaldehida metodom s bocom

Koncentracija slobodnog formaldehida eksperimentalnih ploča iverica određena je metodom s bocom normiranom prema HRN EN 717-3:2002. Otopina formaldehida dobivena difuzijom u polipropilenskoj bočici zatim je ispitana spektrofotometrijski. Određivanje formaldehida spektrofotometrijskom metodom temelji se na Hantzschovoj reakciji u kojoj tekući formaldehid reagira s amonijevim ionima i acetilacetonom i tvori diacetil-dihidrolutidin (DDL), uz žuto obojenje (sl. 11).



Slika 11. Reakcijska shema acetilacetonske metode

U postupku ispitivanja slobodnog formaldehida pipetom je odmjereno 5 ml termostatirane otopine formaldehida (20° C) i pomiješano u 15-mililitarskoj viali s 5 ml acetilacetona i 5 ml amonij-acetata. Epruveta je dobro začepljena te odložena na 15 minuta u vodenu kupelj na termostatiranje (pri 40° C). Potom je otopina hlađena na sobnu temperaturu (oko 1 sat) i snimana spektrofotometrijski. Djelovanjem povišene temperature otopina u vialama promjenila je boju kako je to vidljivo na slici 12.



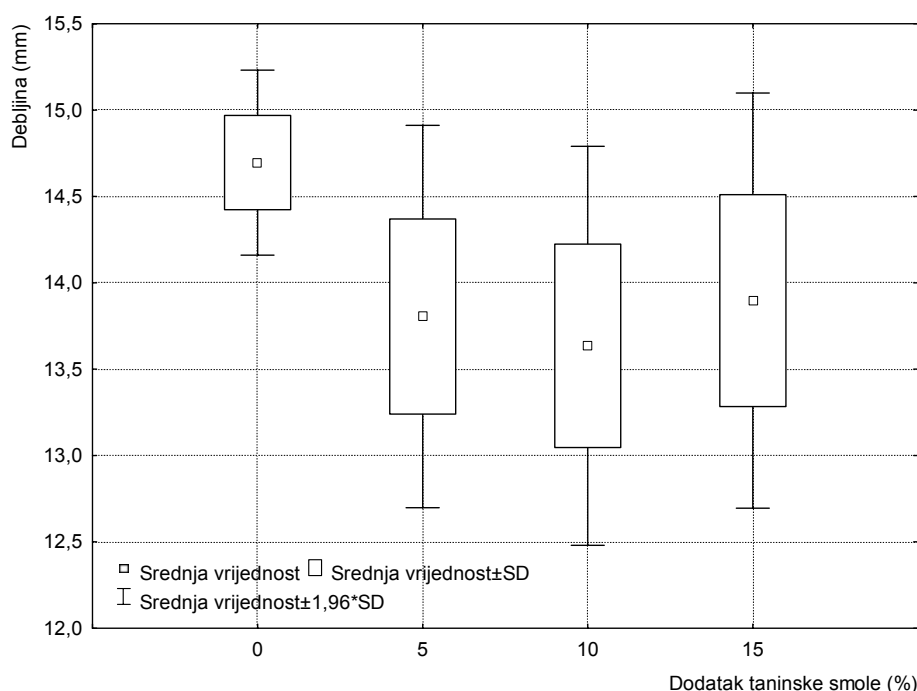
Slika 12. Prikaz žutog obojenja uzoraka

4. Rezultati i analiza rezultata istraživanja

4.1. Debljina

Tablica 14. Debljine pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (mm)	Minimum (mm)	Maksimum (mm)	Standardna devijacija
0	10	14,70	14,17	14,97	0,273
5	10	13,80	12,75	14,21	0,565
10	10	13,64	12,58	14,12	0,589
15	10	13,89	12,54	14,33	0,613



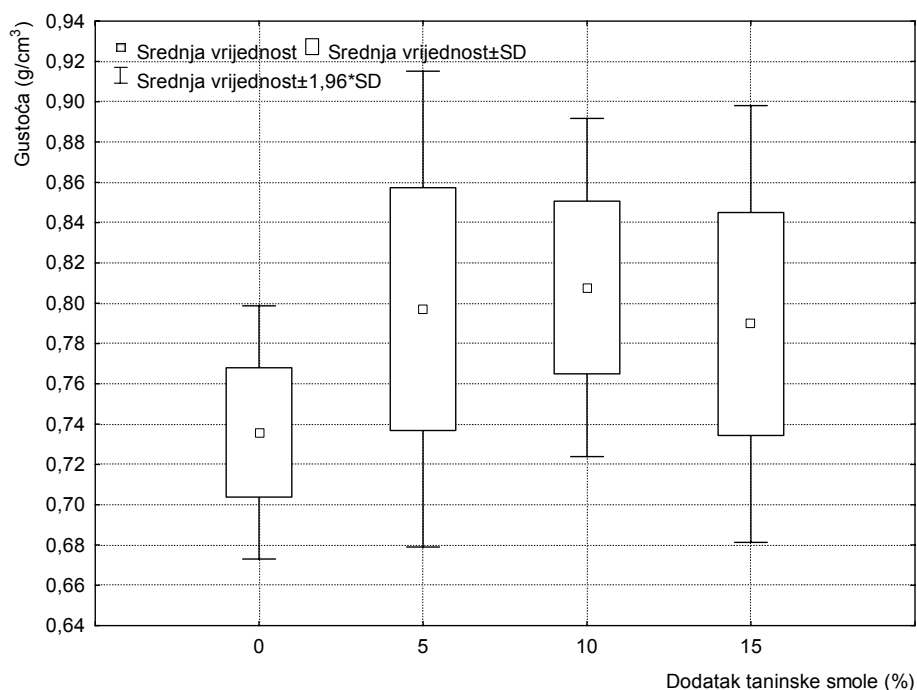
Slika 13. Grafički prikaz debljine pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Na temelju statističke analize može se zaključiti kako postoji značajna razlika u debljinama između referentne ploče i ploča modificiranih taninskom smolom. Razlike debljina posljedica su uprešavanja limova i individualnih razlika između uzoraka. Najmanja debljina i najveće uprešanje je kod ploče s 10 % dodatka taninske smole. Prosječna debljina te ploče odstupa za čak 1,06 mm od referentne ploče. Razlika u prosječnim debljinama između ploča modificiranih taninskom smolom je minimalna i iznosi 0,25 mm. Vidljiva je veća distribucija podataka kod ploča s dodatkom taninske smole. Distribucija podataka kod referentne ploče iznosi $\pm 0,53$ mm, dok kod ploče s 15 % iznosi $\pm 1,79$ mm.

4.2. Gustoća

Tablica 15. Gustoća pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (g/cm ³)	Minimum (g/cm ³)	Maksimum (g/cm ³)	Standardna devijacija
0	10	0,736	0,695	0,802	0,032
5	10	0,797	0,712	0,905	0,06
10	10	0,808	0,757	0,894	0,043
15	10	0,790	0,739	0,900	0,055



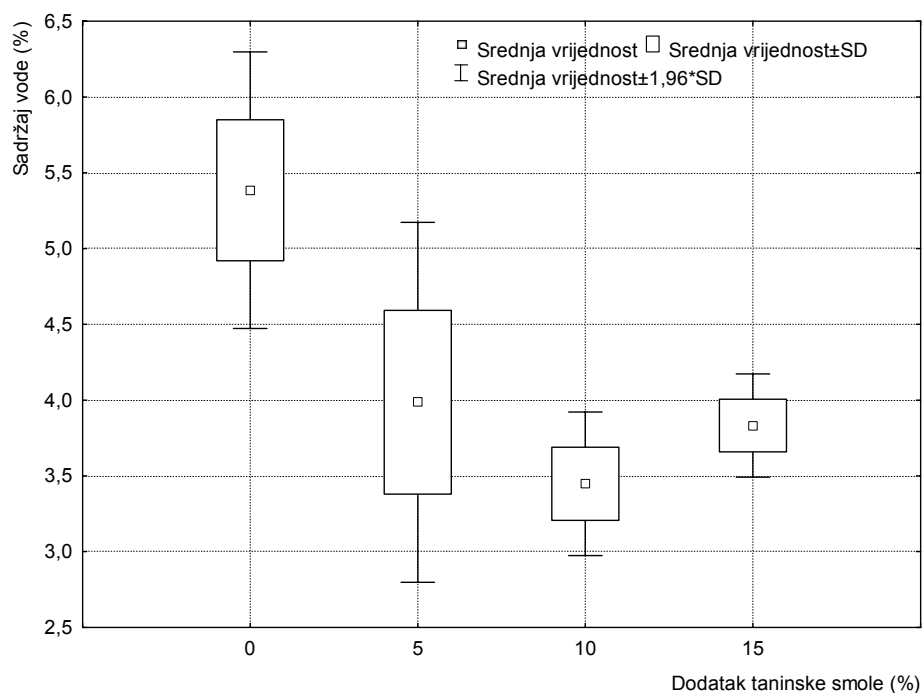
Slika 14. Grafički prikaz gustoće pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Posljedično smanjenju debljine kod ploča modificiranih taninskom smolom uočljivo je povećanje gustoće. To je i logično jer su gustoća i debljina uzorka u obrnuto proporcionalnom odnosu. Distribucija podataka je izraženija kod uzoraka s taninskom smolom u usporedbi s referentnom pločom. Povećana distribucija vrlo vjerojatno je nastala zbog korištenja dviju seta podložnih limova prilikom izrade referentnih i ploča s dodatkom taninske smole. Tako kod ploče s 5 % dodatka tanina iznosi čak 0,193 g/cm³, dok kod referentne ploče ta distribucija iznosi 0,107 g/cm³.

4.3. Sadržaj vode

Tablica 16. Sadržaj vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Standardna devijacija
0	10	5,38	4,61	6,23	0,47
5	10	3,99	3,09	4,74	0,61
10	10	3,45	3,15	3,80	0,24
15	10	3,83	3,59	4,17	0,17



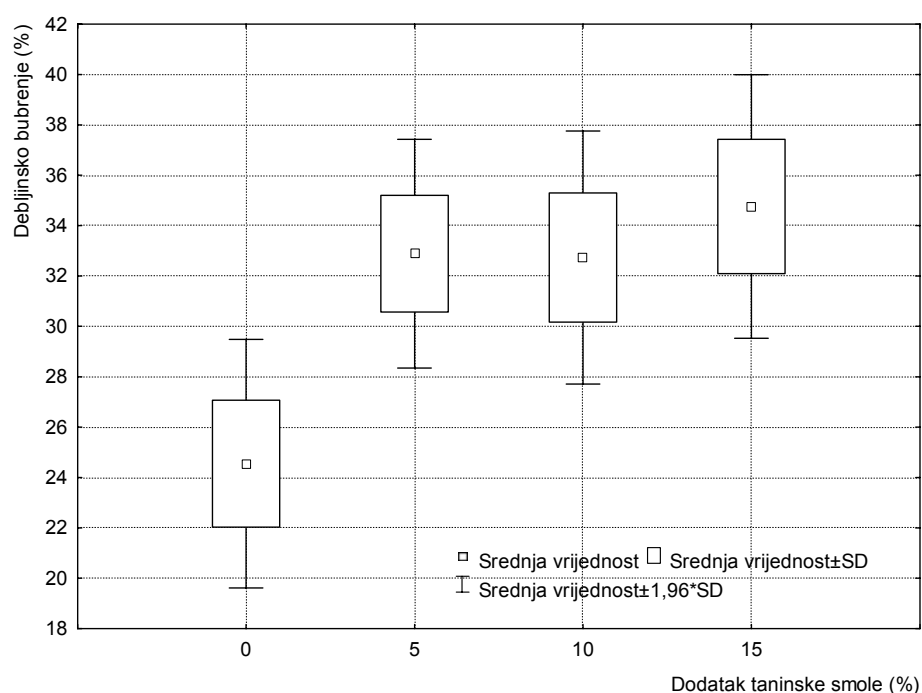
Slika 15. Grafički prikaz sadržaja vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Sadržaj vode kod uzoraka modificiranih taninskom smolom značajno je niži od referentne ploče. Smanjenje sadržaja vode nastalo je zbog korekcije sadržaja suhe tvari UF smole uslijed dodatka taninske smole. Posljedica drastičnog smanjenja sadržaja vode može se pripisati i djelomično krivom proračunu komponenata za izradu eksperimentalnih ploča. Naime, ploče su projektirane na debljinu od 15 mm umjesto za 13 mm. Nije računato na toliko uprešanje i smanjenje debljine ploča. Najmanji sadržaj vode uočljiv je kod ploče s 10 % dodatka taninske smole. Prosječni sadržaj vode kod ploče s 10 % dodatka tanina iznosi 3,45 %, dok kod referentne ploče iznosi 5,38 %. Razlika između te dvije ploče iznosi 1,93 %. Ploča s 5 % taninske smole najmanje odstupa od referentne ploče; za 1,39 %. Prema dobivenim rezultatima sadržaja vode ploče s taninskom smolom nisu zadovoljile tehnička svojstva ploča iverica prema HRN EN normama za svoj debljinski razred (5-11 %).

4.4. Debljinsko bubrenje – 24 sata

Tablica 17. Debljinsko bubrenje pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Standardna devijacija
0	10	24,55	20,9	28,41	2,52
5	10	32,89	29,7	37,13	2,32
10	10	32,73	29,46	38,61	2,56
15	10	34,76	31,16	39,51	2,67



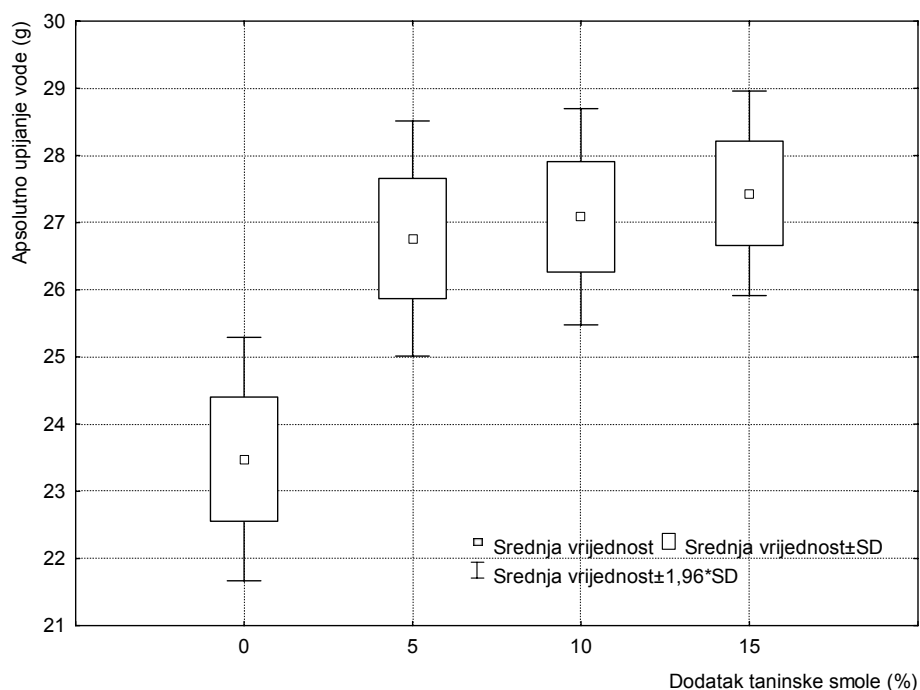
Slika 16. Grafički prikaz debljinskog bubrenja pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatkom taninske smole drastično se povećalo debljinsko bubrenje. Veće uprešanje direktno je utjecalo na naknadno debljinsko bubrenje. Prema dobivenim rezultatima najveće debljinsko bubrenje je kod ploče s 15 % dodatka taninske smole (34,76%). Najmanje debljinsko bubrenje pokazale su ploče s 10 % dodatka taninske smole u odnosu na referentnu ploču (32,73 %). Razlika u debljinskom bubrenju između referentne ploče i ploče s 15 % dodatka tanina iznosi 10,23 %. Izuzetno je mala razlika između ploča modificiranih taninskom smolom, svega 2,03 %. Distribucija podataka slična je kod svih uzoraka. Povećanje debljinskog bubrenje nije proporcionalno dodatku taninske smole. Važno je napomenuti kako maksimalne vrijednosti debljinskog bubrenje za ploče tipa P1 i P2 nisu definirane EN normama.

4.5. Apsolutno upijanje vode

Tablica 18. Apsolutno upijanje vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (g)	Minimum (g)	Maksimum (g)	Standardna devijacija
0	10	23,48	22,14	25,10	0,92
5	10	26,76	25,53	28,15	0,89
10	10	27,09	25,92	28,26	0,82
15	10	27,44	26,28	29,13	0,78



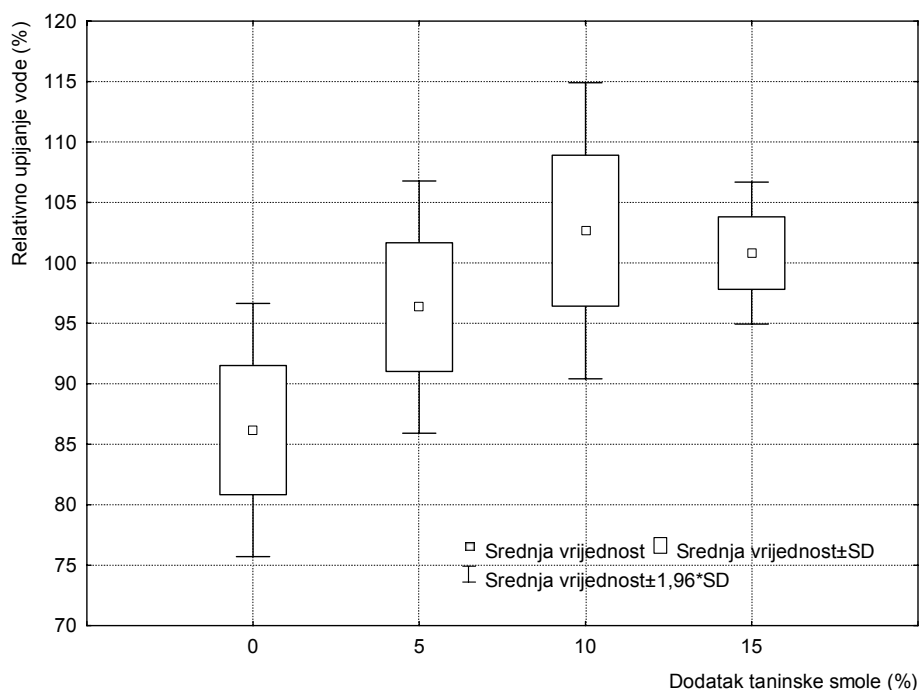
Slika 17. Grafički prikaz apsolutnog upijanja vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatkom taninske smole povećalo se apsolutno upijanje vode. Evidentno je da ploče modificirane taninskom smolom imaju nisku hidrofobnost. Najveće apsolutno bubrenje zabilježeno je kod ploče s 15 % a najmanje kod ploče s 5 % dodatka taninske smole u usporedbi s referentnom pločom. Prosječno apsolutno upijanje kod ploče s 15 % dodatka taninske smole iznosi 27,44 g, a kod referentne ploče 23,48 g. Razlika između te dvije ploče iznosi 3,96 g. Razlika između ploča modificiranih taninskom smolom je minimalna i iznosi 0,68 g. U ovom ispitivanju apsolutno upijanje vode raste proporcionalno dodatkom taninske smole. Dodatkom parafinske emulzije potencijalno se moglo utjecati na upijanje vode.

4.6. Relativno upijanje vode

Tablica 19. Relativno upijanje vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (%)	Minimum (%)	Maksimum (%)	Standardna devijacija
0	10	86,18	77,63	94,15	5,34
5	10	96,35	90,6	109,32	5,32
10	10	102,66	92,6	111,85	6,24
15	10	100,81	95,91	105,31	3,00



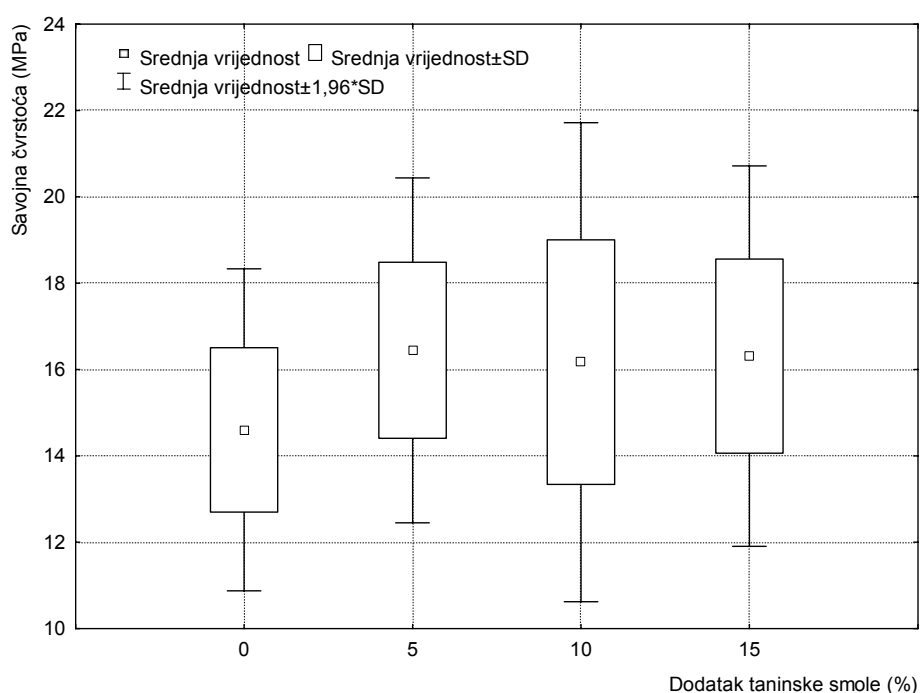
Slika 18. Grafički prikaz relativnog upijanja vode pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Relativno upijanje vode povećano je kod modificiranih uzoraka. Najviše je izraženo kod ploče s 10 %, a najmanje kod ploče s 5 % dodatka taninske smole u odnosu na referentnu ploču. Ploča s 10 % taninske smole upila je 102,66 % vode, a referentna ploča 86,18 %, što stvara razliku između te dvije ploče od 16,48 %. Razlika između ploča modificiranih taninskom smolom je minimalna i iznosi 6,31 %. Povećanje relativnog upijanja vode eksperimentalnih pločam nije proporcionalno povećanju dodatka taninske smole. Može se zaključiti kako taninska smola nije pozitivno utjecala na sprječavanje prodiranja vode u strukturu ploče.

4.7. Savojna čvrstoća

Tablica 20. Savojna čvrstoća pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (MPa)	Minimum (MPa)	Maksimum (MPa)	Standardna devijacija
0	10	14,60	11,16	17,16	1,90
5	10	16,45	13,87	21,67	2,04
10	10	16,17	11,42	20,83	2,83
15	10	16,31	12,58	19,73	2,25



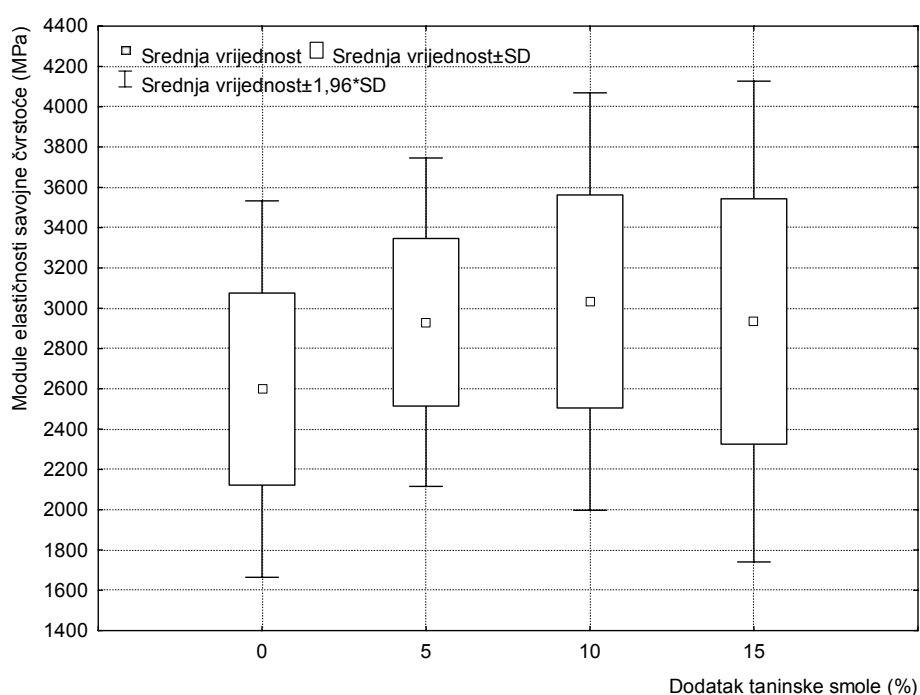
Slika 19. Grafički prikaz savojne čvrstoće pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Ispitivanje savojne čvrstoće pokazalo je da dodatak taninske smole pozitivno utječe na ovo mehaničko svojstvo. Savojna čvrstoća najveća je kod ploče s dodatkom 5 % taninske smole, a najmanja kod ploče s 10 % dodatka taninske smole u odnosu na referentnu ploču. Savojna čvrstoća kod ploče s 5 % dodatka taninske smole iznosi 16,45 MPa, dok kod referentne ploče savojna čvrstoća iznosi 14,60 MPa, što čini razliku između te dvije ploče od 1,85 MPa. Prosječna vrijednost savojne čvrstoće malo varira kod uzoraka modificiranih taninskom smolom, svega 0,28 MPa. Evidentno je vidljivo da korištenjem kvalitetnije (taninske) smole pozitivno utječe na savojnu čvrstoću. Ploče modificirane taninom zadovoljavaju zahtjeve za ploče tipa P5, iako su projektirane za P2 kod kojih je normirana vrijednost savojne čvrstoće 11 MPa.

4.8. Modul elastičnosti savojne čvrstoće

Tablica 21. Modul elastičnosti savojne čvrstoće pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (MPa)	Minimum (MPa)	Maksimum (MPa)	Standardna devijacija
0	10	2598,8	1369	3056	476,36
5	10	2930,7	2518	3664	415,99
10	10	3033,4	2342	4004	528,44
15	10	2934,4	2003	3992	608,69



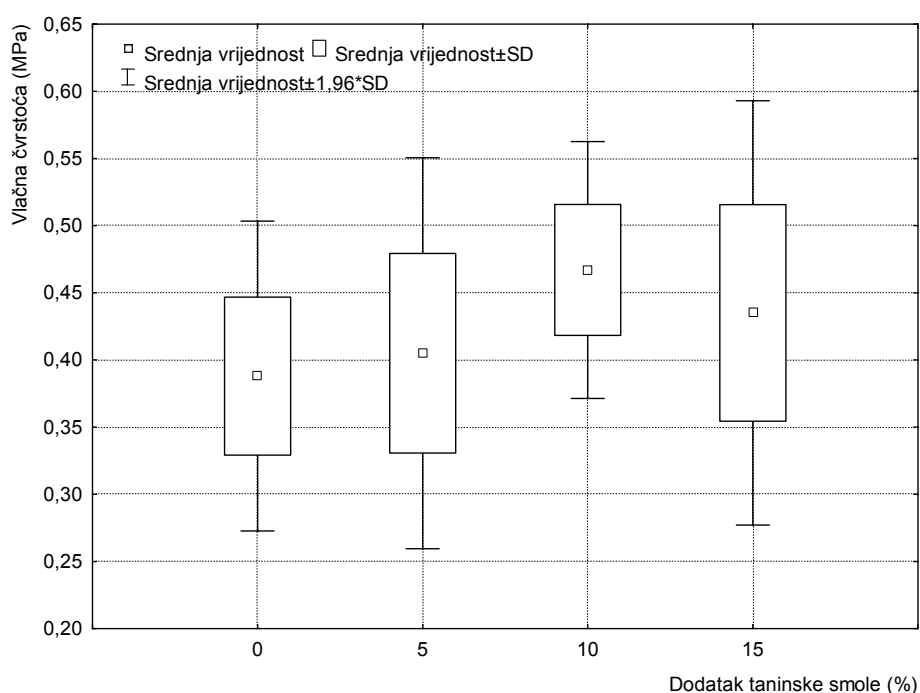
Slika 20. Grafički prikaz modula elastičnosti pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Modul elastičnosti savojne čvrstoće osjetno je povećan dodatkom taninske smole. Porast je najviše izražen kod ploče s 10 % dodatka taninske smole, a najmanje kod ploče s 5 % dodatka taninske smole, u odnosu na referentnu ploču. Modul elastičnosti kod ploče s 10 % dodatka taninske smole iznosi 3033,4 MPa, dok kod referente ploče ta vrijednost iznosi 2598,8 MPa, što stvara razliku od čak 434,6 MPa. Povećanje modula elastičnosti smole nije proporcionalno dodatku taninske smole. Ploča s 10 % dodatka taninske smole zadovoljava zahtjeve za ploče tipa P6. Sve ploče su zadovoljile normirane vrijednosti tehničkih svojstava za unutrašnje opremanje namijenjenih uporabi u suhim uvjetima HRN EN 312:2010, u kojima vrijednost modula elastičnosti savojne čvrstoće iznosi 1600 MPa za ploče u debljinskom razredu od 13 do 20 mm.

4.9. Vlačna čvrstoća

Tablica 22. Vlačna čvrstoća pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (MPa)	Minimum (MPa)	Maksimum (MPa)	Standardna devijacija
0	10	0,38	0,31	0,46	0,058
5	10	0,40	0,29	0,51	0,074
10	10	0,46	0,37	0,54	0,048
15	10	0,43	0,34	0,61	0,080



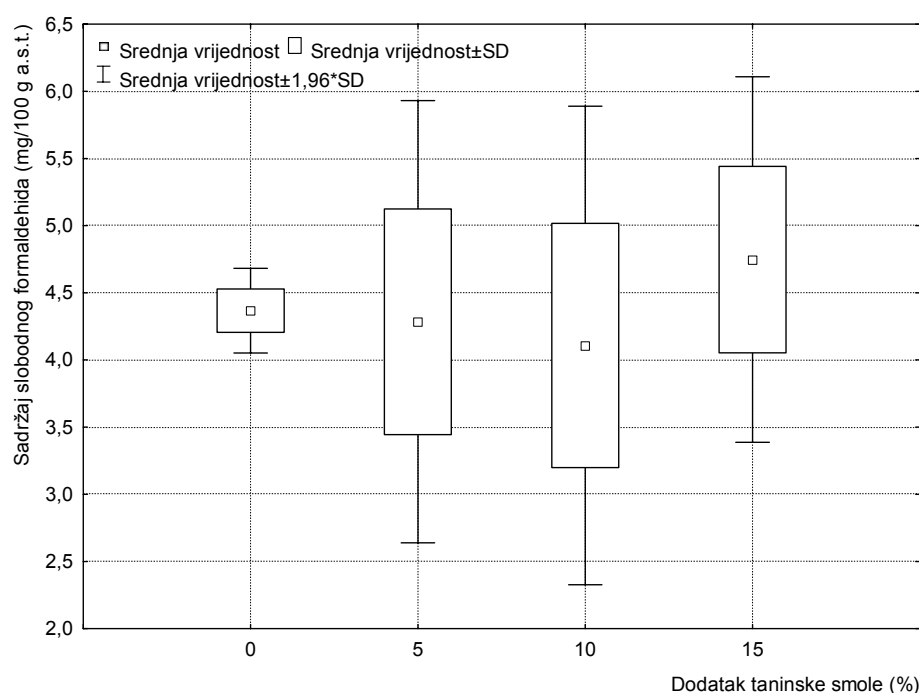
Slika 21. Grafički prikaz vlačne čvrstoće pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako vrijednosti još jednog mehaničkog svojstva značajno rastu dodatkom taninske smole. Vlačna čvrstoća najveća kod ploče s 10 % dodatka i iznosi čak 0,46 MPa i time zadovoljava zahtjeve norme za ploče tip P7. Razlika između referentne ploče i ploče s 10 % dodatka taninske smole iznosi 0,8 MPa. Porast vlačne čvrstoće nije proporcionalan dodatku taninske smole jer vrijednost opada kod ploče s 15 % u usporedbi s pločom od 10 % dodatka taninske smole. Vlačna čvrstoća najmanja je kod ploče s 5 % dodatka taninske smole u odnosu na druge ploče modificirane taninskom smolom i iznosi 0,40 MPa. Na temelju srednjih vrijednosti možemo zaključiti da sve tri serije ploča modificiranih taninskom smolom zadovoljavaju minimalnu dopuštenu vrijednost čvrstoće raslojavanja prema tehničkim svojstvima HRN EN 312:210 normi koja iznosi 0,35 MPa za ploče za opću uporabu u normalnim uvjetima.

4.10. Koncentracija slobodnog formaldehida

Tablica 23. Koncentracija slobodnog formaldehida pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Dodatak taninske smole (%)	Broj uzoraka (n)	Aritmetička sredina (mg/100g)	Minimum (mg/100g)	Maksimum (mg/100g)	Standardna devijacija
0	10	4,36	4,18	4,47	0,16
5	10	4,28	3,41	5,09	0,839
10	10	4,10	3,06	4,75	0,908
15	10	4,74	4,30	5,54	0,694



Slika 22. Grafički prikaz sadržaja slobodnog formaldehida pojedinih grupa uzoraka eksperimentalnih ploča iverica

Koncentracija slobodnog formaldehida neznatno se mijenja dodatkom taninske smole. Spektrometrijskom analizom otopine uočen je pad emisije slobodnog formaldehida u slučaju 5 i 10 %, ali raste u slučaju kod 15 % dodatka taninske smole u odnosu na referentnu ploču. Najniža koncentracija slobodnog formaldehida je kod ploče s 10 % gdje iznosi 4,10 mgHCHO/100g, a najviša kod ploče s 15 % dodatka taninske smole gdje iznosi 4,74 mgHCHO/100g. Potonje navedeno posljedica je korištenja paraformaldehida kod pripreme taninske smole. Ipak, sve proizvedene ploče su u granicama koje propisuje emisijski razred E1/2, odnosno ispod 5 mg HCHO/100g.

5. Zaključak

Na osnovi rezultata ispitivanja mogu se donjeti slijedeći zaključci:

1. Dodatkom taninske smole uočljivo je drastično poboljšanje mehaničkih, ali i opadanje vrijednosti fizikalnih svojstava,
2. Najbolje rezultate mehaničkih svojstava imaju ploče izrađene s 10 % dodatka taninske smole, a trend je vrijednosti mehaničkih svojstava daljnjim povećanjem udjela u laganom opadanju,
3. Sve izrađene i ispitane ploče zadovoljavaju zahtjeve norme HRN EN 312:2010 za ploče za unutrašnje opremanje namijenjenih u suhim uvjetima,
4. Fizikalna svojstva ploča narušena su dodatkom taninske smole, uz tendenciju pada vrijednosti povećanjem udjela tanina u vezivu,
5. Sve izrađene ploče zadovoljavaju zahtjeve odgovarajućih normi i u skladu su s odrednicama za klasu E1/2 (koncentracija slobodnog formaldehida ispod 5 mg HCHO/100g),
6. Potrebno je provesti daljnja istraživanja s ciljem pronalaska optimalnog dodatka taninske smole, korigiranja recepture smole i komponenta ljepljivosti te podešavanja parametra prešanja kako bi se proizvela ploča odgovarajućih fizikalno-mehaničkih svojstava uz zadržavanje koncentracije slobodnog formaldehida u granicama ekološke prihvatljivosti.

Literatura

1. Berg, A.; Westmeyer, C.; Valenzuela, J., 1999: Radiata Pine Tannin-Based Adhesives. In: „International Contributions to Wood Adhesion Research-Proceedings No. 7267“. Christiansen, A.W.; Pilato, L. A. (eds.), Forest Products Society, Madison, USA.
2. Bisanda, E. T. N.; Ogola, W. O.; Tesha, J. V., 2003: Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. *Cement & Concrete Composites*, 25: 593-598.
3. Bruči, V.; Jambrečković, V., 1996: Ploče iverice i vlaknatice. Šumarski fakultet Zagreb, Zagreb.
4. Jambrečković, V., 2000: Utjecaj modifikacije karbamid-formaldehidnih smola lignosulfonatima na svojstva ploča iverica. Doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Zagreb.
5. Jambrečković, V., 2004: Drvne ploče i emisija formaldehida. Šumarski fakultet Zagreb, Zagreb.
6. Kim, S., 2009: Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. *Bioresource Technology*, 100: 744-748.
7. Lee, W.; Lan, W., 2006: Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology*, 97: 257-264.
8. Li, K.; Geng, X.; Simonsen, J.; Karchesy, J., 2004: Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24: 327-333.
9. Pizzi, A., 1999: Phenolic and Tannin Adhesives for Panel Products. In: „International Contributions to Wood Adhesion Research-Proceedings No. 7267“. Christiansen, A.W.; Pilato, L. A. (eds.), Forest Products Society, Madison, USA.
10. Tondi, G., 2017: Tannin-Based Copolymer Resins: Synthesis and Characterization by Solid State C NMR and FT-IR Spectroscopy. *Polymers*, 9(6): 1-17.
11. ***HRN EN 310:1999 - Ploče na osnovi drva – Određivanje savojne čvrstoće i modula elastičnosti savojne čvrstoće.
12. *** HRN EN 312:2010 - Ploče iverice – Specifikacije.
13. *** HRN EN 317:2000 - Ploče iverice i ploče vlaknatice – Određivanje debljinskog bubrenja nakon potapanja u vodi.
14. *** HRN EN 319:1999 - Ploče iverice i ploče vlaknatice – Određivanje vlačne čvrstoće okomito na površinu ploče.
15. *** HRN EN 322:2003 - Ploče na osnovi drva – Određivanje sadržaja vode.
16. *** HRN EN 323:2008 - Ploče na osnovi drva – Određivanje gustoće.
17. *** HRN EN 324-1:2003 - Ploče na osnovi drva – Određivanje dimenzija ploča – 1. dio: Određivanje debljine, širine i duljine.
18. *** HRN EN 717-3:2002 - Ploče na osnovi drva – Određivanje slobodnog formaldehida – 3. dio: Slobodni formaldehid određen metodom boce.
19. *** HRN EN 827:2007 Adhezivi - Određivanje konvencionalnog sadržaja krute tvari i konstantne mase sadržaja krute tvari.

20. *** HRN EN 542:2007 Adhezivi - Određivanje gustoće.
21. *** HRN EN 12092:2003 Adhezivi - Određivanje viskoznosti.
22. *** HRN EN 1245:2003 Adhezivi - Određivanje pH vrijednosti - ispitna metoda.